

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11138292 A**

(43) Date of publication of application: **25 . 05 . 99**

(51) Int. Cl

B23K 35/22
B23K 35/26
H05K 3/34

(21) Application number: **09325470**

(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**

(22) Date of filing: **10 . 11 . 97**

(72) Inventor: **WATABE MASATAKA**

(54) **NONLEADED SOLDER PASTE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonleaded solder paste which copes with various demands, prevents fears for segregation in a manufacturing process, reduces a burden to a manufacturer and has an excellent characteristic by combining simple and small kinds of alloys.

SOLUTION: In the paste, 80-95 weight % mixed alloy powder, wherein at least two kinds or more alloys are mixed among binary alloy powder consisting of Ag-In, Ag-Sn, Bi-In, Bi-Sn, Cu-Sn, In-Sn, In-Zn, Li-Sn, Mg-Sn, Sn-Zn and In powder so that the kind of metal becomes at least three kinds, and the balance flux are mixed.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-138292

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

B 2 3 K 35/22

3 1 0

35/26

3 1 0

H 0 5 K 3/34

5 1 2

F 1

B 2 3 K 35/22

3 1 0 A

35/26

3 1 0 A

H 0 5 K 3/34

5 1 2 C

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-325470

(22) 出願日 平成9年(1997)11月10日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 渡部 正孝

東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 菊地 精一

(54) 【発明の名称】 無鉛ソルダペースト

(57) 【要約】 単純で少ない合金種の組み合わせにより、多様な需要への対応と製造工程における偏析の危険を防止し、製造者の負担を軽減すると共に、優れた特性を有する無鉛ソルダペーストの提供。

【解決手段】 Ag-In、Ag-Sn、Bi-In、Bi-Sn、Cu-Sn、In-Sn、In-Zn、Li-Sn、Mg-Sn、Sn-Znからなる2元系合金粉末及びIn粉末の中から、金属種が少なくとも3種となるように、少なくとも2種以上を混合した混合合金粉末80～95重量%と、残部フラックスとを混合してなることを特徴とする無鉛ソルダペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Ag-In$ 、 $Ag-Sn$ 、 $Bi-In$ 、 $Bi-Sn$ 、 $Cu-Sn$ 、 $In-Sn$ 、 $In-Zn$ 、 $Li-Sn$ 、 $Mg-Sn$ 、 $Sn-Zn$ からなる2元系合金粉末及び In 粉末の中から、金属種が少なくとも3種となるように、少なくとも2種以上を混合した混合合金粉末80～95重量%と、残部フラックスとを混合してなることを特徴とする無鉛ソルダペースト。

【請求項2】 無鉛ソルダペーストに混合する2元系合金粉末のうち、少なくとも一種の2元系合金粉末は共晶組成である請求項1記載の無鉛ソルダペースト。

【請求項3】 混合合金粉末が、 $Ag-Sn$ 共晶合金粉末0～95重量%、 $Bi-Sn$ 共晶合金粉末0～50重量%、 $Cu-Sn$ 共晶合金粉末0～30重量%（ただし、これらがすべて同時に0重量%であることはない）、残部 $Sn-Zn$ 共晶合金粉末（0重量%であるときも含む。）である請求項1記載の無鉛ソルダペースト。

【請求項4】 混合合金粉末が、 $Ag-Sn$ 共晶合金粉末5～95重量%または $Bi-Sn$ 共晶合金粉末5～50重量%、残部が $Sn-Zn$ 共晶合金粉末である請求項1記載の無鉛ソルダペースト。

【請求項5】 混合合金粉末が、 $Bi-Sn$ 共晶合金粉末5～50重量%及び $Cu-Sn$ 共晶合金粉末0～30重量%または $Ag-Sn$ 共晶合金粉末5～95重量%及び $Bi-Sn$ 共晶合金粉末5～50重量%に対し残部 $Sn-Zn$ 共晶合金粉末からなる混合合金粉末である請求項1記載の無鉛ソルダペースト。

【請求項6】 請求項3～5のいずれかに記載の無鉛ソルダペーストにおいて、該混合合金粉末に $Mg-Sn$ 共晶合金粉末を2～30重量%追加混合した無鉛ソルダペースト。

【請求項7】 混合合金粉末が、 $Ag-Sn$ 共晶合金粉末50～95重量%、残部 $Bi-Sn$ 共晶合金粉末である請求項1記載の無鉛ソルダペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント配線基板あるいはその他電子部品を電子機器に接合するために用いるソルダペーストであり、鉛を含まず、リフロー温度は鉛系よりは一般にやや高めにはなるが、接合後の強度はほぼ同様でありこれまでのソルダペーストと同様に使用できる無鉛ソルダペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】 ソルダペーストは、エレクトロニクス産業において電子部品を基板に表面実装するために用いられている。特にソルダペーストはその印刷適性、粘着性のため、自動化に適しており近年その使用量が增大している。このエレクトロニクス産業に用いられるソルダペーストは、典型的には10～70 μm のはんだ粉末、フ

ラックスとしてロジンまたはそれに代わる樹脂成分、活性剤として有機酸および／またはアミンのハロゲン化水素酸塩、印刷性向上のためのチクソトロピック剤および溶剤その他を含むのが普通である。一般に、ソルダペーストはプリント基板の上にスクリーン印刷または場合によってはディスペンサーにより塗布される。その後部品が搭載され、ソルダペーストがリフローされる。リフローとは部品が搭載された基板を予熱、その後ソルダペーストを融解温度以上に加熱し部品の接合を行う一連の操作を言う。

【0003】 鉛系ソルダペーストの方が本来経済的であり、性能的にも優れているが、環境汚染をもたらす公害性物質の排出を避けるために、あるいは廃棄コストを低減する目的でソルダペーストも鉛を含まない無鉛ソルダペーストへの転換が求められている。これまでの鉛を含むソルダペースト、例えば融点183℃の $Sn63\%-Pb37\%$ の共晶合金が最も多く使用されてきたが、その簡便性、低温溶解性、取り扱いやすさ、接合強度などの要求をいかにしてこれを代替するか種々検討が行われており、多くの提案がされている。また温度履歴に敏感とされている半導体パッケージ、あるいは耐熱性が低いとされているプリント配線基板などを、部品搭載時にリフローさせる温度を如何に低下させるかの問題もあり、多種多様な要求と共に、無鉛のために多成分系の合金となることが避けられないが、各種の要求に応じた多種類の組成のソルダペースト用のはんだ合金を準備することはコストの面だけでなく、無駄になる可能性も高いことから困難なことである。これを如何に少ないストック原材料で賄うかはコスト上重要な課題である。

【0004】 無鉛はんだに最も望まれる特性は $Sn-Pb$ 共晶合金の代替可能性である。接合材として必要な濡れ性、接合部の機械的強度などが必要であることは当然として、特にソルダペーストを使用する表面実装法では、一括リフロー法によりプリント配線基板及び全搭載部品がはんだの融点を30～50℃超える高温度に比較的長時間暴露されるが、一般にプリント配線基板を含む多くの電子部品は、 $Sn-Pb$ 共晶合金の融点を指標とした耐熱性しか有していない現状では、ソルダペースト用の無鉛はんだの融点を $Sn-Pb$ 共晶合金と同程度に抑えることが必要となってくる。一方電子回路自体の発熱や使用環境温度を考慮すると、電子機器としての耐熱性のために $Sn-Pb$ 共晶合金程度の融点高さも必要となってくる。更に経済的、資源的にも代替性を有することが必要となってくる。

【0005】 2元系合金でこれらの条件を満たすことが困難であるため、 Sn を基に Ag 、 Bi 、 Cu 、 In 、 Zn 等からなる3元系以上の多元系合金が種々提案されているがそれぞれ一長一短あり、用途に応じて多種のはんだが必要となり、製造者の負担の増大が想定される。またこれらの多元系合金が多元共晶組成となる可能性は

少なく、溶融範囲を有し、合金製造や粉末製造工程で偏析発生の危険の可能性が高い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、できるだけ単純で少ない合金種の組み合わせにより、多様な需要への対応を可能とし、さらには製造工程における偏析の危険を防止することにより製造者の負担を軽減すると共に、多元系合金では得られない優れた特性を有する無鉛ソルダペーストを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) Ag-In、Ag-Sn、Bi-In、Bi-Sn、Cu-Sn、In-Sn、In-Zn、Li-Sn、Mg-Sn、Sn-Zn からなる2元系合金粉末及びIn粉末の中から、金属種が少なくとも3種となるように、少なくとも2種以上を混合した混合合金粉末80～95重量%と、残部フラックスとを混合してなることを特徴とする無鉛ソルダペースト、(2) 無鉛ソルダペーストに混合する2元系合金粉末のうち、少なくとも一種の2元系合金粉末は共晶組成である上記(1)記載の無鉛ソルダペースト、(3) 混合合金粉末が、Ag-Sn共晶合金粉末0～95重量%、Bi-Sn共晶合金粉末0～50重量%、Cu-Sn共晶合金粉末0～30重量%(ただし、これらがすべて同時に0重量%であることはない)、残部Sn-Zn共晶合金粉末(0重量%であるときも含む。)である上記(1)記載の無鉛ソルダペースト、(4) 混合合金粉末が、Ag-Sn共晶合金粉末5～95重量%またはBi-Sn共晶合金粉末5～50重量%、残部がSn-Zn共晶合金粉末である上記

(1)記載の無鉛ソルダペースト、(5) 混合合金粉末が、Bi-Sn共晶合金粉末5～50重量%及びCu-Sn共晶合金粉末0～30重量%またはAg-Sn共晶合金粉末5～95重量%及びBi-Sn共晶合金粉末5～50重量%に対し残部Sn-Zn共晶合金粉末からなる混合合金粉末である上記(1)記載の無鉛ソルダペースト、(6) 上記(3)～(5)のいずれかに記載の無鉛ソルダペーストにおいて、該混合合金粉末にMg-Sn共晶合金粉末を2～30重量%追加混合した無鉛ソルダペースト、及び(7) 混合合金粉末が、Ag-Sn共晶合金粉末50～95重量%、残Bi-Sn共晶合金粉末である上記(1)記載の無鉛ソルダペーストを開発することにより上記の目的を達成した。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明においては、まず2元系合金粉末(特に融点が高いのでInのみ単独金属がある。)を調製しておき、無鉛ソルダペーストとする時これらを目的とする無鉛ソルダペーストのはんだ金属組成に合わせてフラックスと共に混合するものである。基礎となる2元系合金粉末は合金組成と融点は正確にわかっているもので製造するのが容易であり、これらの2種以上

を混合することにより目的とする組成の混合合金粉末を得ることができる。この際2元系合金を共晶組成としておくことが好ましい。共晶組成であると、合金製造、粉末製造の各工程で偏析の発生を防止でき、またそれぞれの2元系合金粉末の液相線温度が最も低温であり、リフローに際して最も低融点のはんだ粒子から溶解が開始されるため、溶融終了までの時間が遅延し、微小チップ部品のチップ立ち現象防止に寄与できるので好ましい。なおここで使用する2元系合金粉末の粒度は、使用の対象物の精度、耐酸化性の金属を含んでいるかまたは含まないかなどにより変わるが、一般的には60ミクロン以下、好ましくは45ミクロン以下のものが使用される。粒度は細かいほど微小はんだ付け部に供給されるソルダペースト中のはんだ粉末の粒子数が多くなり、確率的に所定の混合比率の混合合金粉末を確保でき、溶融後に所定の多元系合金はんだになる。

【0009】無鉛ソルダペーストに使用可能な金属としては、Sn、Zn、Ag、In、Bi、Cu、Li、Mg からなる群から選ばれるそれぞれが異なる合金種の少なくとも2元系合金等からなる。これらをAg-In、Ag-Sn、Bi-In、Bi-Sn、Cu-Sn、In-Sn、In-Zn、Li-Sn、Mg-Sn、Sn-Zn からなる2元系合金粉末及びIn粉末から選ばれた少なくとも2種の金属粉末を、目的とするはんだ組成に合わせて調合し、良く混合し混合合金粉末とするだけで良く、この混合合金粉末80～95重量%と残部をフラックスとなるように混合することにより無鉛ソルダペーストが得られる。このような無鉛ソルダペースト用のはんだ合金組成としては、目的、接合金属の種類、接合強度などに応じて最も適切なものとする必要があるが、コスト、融点、取り扱いやすさ、及び接合強度などの面から共晶Sn-Znを主体とする系の混合合金組成が多くなるものと考えられる。なお混合合金粉末にZnが含まれる時は、Znの酸化、変質を防止し、貯蔵安定性を増すために及び接合部の耐食性改善のためMg-Snを更に2～30重量%追加混合することが好ましい。

【0010】本発明の無鉛ソルダペーストに用いるフラックスは通常のSb-Pb系共晶ソルダペーストに使用したものと同様なロジン系、合成樹脂系あるいは水溶性高分子系などで良い。無鉛ソルダペーストの調製には混合合金粉末にフラックス成分を混合し、ミキサーで十分混練するだけで良く、従来のソルダペースト製造用の装置をそのまま使用可能である。

【0011】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、以下に示す例は単なる例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1～18) ロジン：45重量部、ヘキサブロモステアリン酸：2重量部、ジフェニルグアニジン臭素酸

塩：0.1重量部、脂肪酸グリセリド：8重量部、L-アスコルビン酸：0.5重量部、プロピレングリコールモノフェニルエーテル：4.4重量部からなるフラックス成分10重量部に各種の2元系合金等の混合合金粉末90重量部を混練して作成した無鉛ソルダペーストの合金粉末の組成、混合比率及び示差熱天びんで測定した無鉛ソルダペーストの熔融温度を表1に示す。合金の組成比率は重量%である。表1中、77%Bi-(23%)In

(融点157℃)と100%Inを除き他の2元系合金はすべて共晶組成である。Bi-Inの共晶組成合金は融点が106℃と低過ぎるため、取扱が困難でありこのため非共晶組成とした。各2元系合金等に不可避免的に含まれる不純物は無視した。

【0012】

【表1-1】

| | 合金組成 | 混合比率 重量部 | 熔融開始 温度 ℃ | 熔融終了 温度 ℃ |
|------|--|---------------|--------------|--------------|
| 実施例1 | 3.5%Ag-Sn (共晶) 23%Bi-In (共晶) | 90 10 | 157 | 215 |
| 実施例2 | 3.5%Ag-Sn (共晶) 100%In (共晶) | 90 10 | 157 | 214 |
| 実施例3 | 3.5%Ag-Sn (共晶) 8.6%Zn-Sn (共晶) | 93 7 | 199 | 219 |
| 実施例4 | 3.5%Ag-Sn (共晶) 50.9%In-Sn (共晶) | 90 10 | 120 | 211 |
| 実施例5 | 3.5%Ag-Sn (共晶) 57%Bi-Sn (共晶) | 80 20 | 139 | 205 |
| 実施例6 | 3.5%Ag-Sn (共晶) 57%Bi-Sn (共晶) 78%In-Zn (共晶) | 85 10 5 | 139 | 212 |

【表1-2】

| | 合 金 組 成 | 混合比率 重量部 | 熔融開始 温度 ℃ | 熔融終了 温度 ℃ |
|-------|--|----------------|--------------|--------------|
| 実施例7 | 3.5%Ag-Sn (共晶) 5.7%B1-Sn (共晶) 0.4%Cu-Sn (共晶) | 70 15 15 | 139 | 210 |
| 実施例8 | 3.5%Ag-Sn (共晶) 7.8%In-Zn (共晶) | 94 6 | 144 | 216 |
| 実施例9 | 8.6%Zn-Sn (共晶) 3.5%Ag-Sn (共晶) | 90 10 | 199 | 201 |
| 実施例10 | 8.6%Zn-Sn (共晶) 5.7%B1-Sn (共晶) | 70 30 | 139 | 181 |
| 実施例11 | 8.6%Zn-Sn (共晶) 100%In | 95 5 | 157 | 197 |
| 実施例12 | 8.6%Zn-Sn (共晶) 0.3%Li-Sn (共晶) | 90 10 | 199 | 199 |
| 実施例13 | 8.6%Zn-Sn (共晶) 7.7%B1-In | 90 10 | 157 | 195 |

【表1-3】

| | 合 金 組 成 | 混合比率 重量部 | 熔融開始 温度 ℃ | 熔融終了 温度 ℃ |
|-------|--|----------------|--------------|--------------|
| 実施例14 | 8.6%Zn-Sn (共晶) 5.1%In-Sn (共晶) | 90 10 | 120 | 191 |
| 実施例15 | 8.6%Zn-Sn (共晶) 2.8%Ag-In (共晶) | 95 5 | 144 | 196 |
| 実施例16 | 8.6%Zn-Sn (共晶) 100%In 2.2%Mg-Sn (共晶) | 80 10 10 | 157 | 195 |
| 実施例17 | 8.6%Zn-Sn (共晶) 5.7%B1-Sn (共晶) 2.2%Mg-Sn (共晶) | 75 15 10 | 139 | 191 |
| 実施例18 | 8.6%Zn-Sn (共晶) 5.7%B1-Sn (共晶) 2.2%Mg-Sn (共晶) | 70 20 10 | 139 | 190 |

たえるためには多種類の多元系のハンダ合金種を必要とするが、これを主として、製造容易な2元系合金等の組み合わせにより、少数の特定の合金種を原料にして、多種の特性を有する無鉛ソルダペーストの製造が可能としたものであり、製造者の負担が大幅に軽減することを可能とした。特に共晶組成の2元系合金を用いる時は、製造も偏析等の問題がなく容易であり、またリフロー時に

組み合わせた合金の最も低融点の合金粉末から溶解が開始されるため溶融遅延を生じ、微小チップ部品のチップ立ち防止に寄与する。本発明の対象とするソルダペーストは、環境汚染の危険の大きいとされる鉛を含んでおらず、製造、廃棄等の際の廃水、焼却、廃棄処分等の場合にも環境汚染が少なくて済むソルダペーストである。